

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

RELATÓRIO DE ESTÁGIO

**CONTROLE DE QUALIDADE DE MARGARINAS  
ANALISANDO NÍQUEL, ALUMÍNIO E SÓDIO  
ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA E ESPECTROSCOPIA DE  
EMIÇÃO EM CHAMA.**

Aluna: Daliana Müller  
Orientador: Antônio Carlos Joussef  
Técnico Supervisor: Denyo Silva

Florianópolis, julho de 2003

## **1. – INTRODUÇÃO:**

Na época em que a França atravessava uma grande crise econômica, a manteiga tornou-se um produto caro e escasso, não suprimindo o abastecimento do exército e das classes mais pobres. Então, o governo de Napoleão ofereceu um prêmio a quem descobrisse um produto similar à manteiga, porém a um preço mais acessível, de melhor e mais fácil preservação. Após várias experiências, Mége em 1869, conseguiu produzir uma nova gordura, advinda da extração de um líquido oleoso (de origem vegetal ou animal) denominado de "óleo margarina" que era a base que dava origem ao novo produto. Nascia então a margarina (esta denominação provém do grego "margaron" que significa pérola, isto em virtude do aspecto perolado que apresentava a nova invenção). A partir daí, o processo de fabricação da margarina passou por modificações, com a descoberta da hidrogenação e o produto passou a ser fabricado em larga escala.<sup>1</sup>

O mercado de gorduras vegetais no Brasil começou a delinear-se nos anos cinquenta, com a produção das primeiras gorduras e margarinas vegetais, visando à substituição da banha e do sebo. O sucesso dessa substituição durante as décadas seguintes, com a grande expansão da produção agrícola de oleaginosas e do desenvolvimento da tecnologia de esmagamento de grãos, refino e endurecimento de óleos, levou à obtenção de gorduras vegetais mais baratas e de melhor qualidade do que a gordura animal. Devido aos recursos tecnológicos para a obtenção de gorduras vegetais com diferentes graus de hidrogenação, a produção passou a ser diferenciada, visando à expansão do mercado através da introdução de produtos específicos para os diversos tipos de alimentos<sup>2</sup>.

### **1.1 - MATÉRIA-PRIMA:**

De acordo com a denominação descrita pelo órgão ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a margarina é considerada uma emulsão de gorduras e óleos com leite, que tem aparência de manteiga<sup>3</sup>. Além disso, contém aromas, corantes e substâncias nutricionais, tais como vitaminas e preservativos.

Os maiores componentes da margarina são óleos líquidos e parcialmente hidrogenados, que sofreram processo de refinação. A proporção entre os óleos líquidos e hidrogenados varia de acordo com a finalidade do produto; (margarina de mesa, de cozinha ou para fins industriais). As margarinas são qualificadas como: vegetal, animal

ou mista. O teor da matéria gordurosa não deve ser inferior a 82%, enquanto a sua umidade não deve ultrapassar a 16%. A fase aquosa consiste de leite integral, desnatado, ou de leite em pó reconstituído. É permitida a adição de manteiga à margarina para a obtenção de um sabor semelhante aquele do produto final, mas esta adição não deve ser acima de 10%. É também permitido o emprego de aromatizantes tais como curcuma, açafrão e outros, mediante a declaração no rótulo de que o produto é artificialmente aromatizado.

A adição de vitamina A no mínimo de 15.000 unidades internacionais por quilograma do produto é obrigatória e a de vitamina D é facultativa, neste último caso, entre os limites de 500 – 2000 unidades internacionais por quilograma.

O leite usado na fabricação é pasteurizado à temperatura de 85 – 95°C, resfriado e fermentado para obtenção do sabor desejado. Em vez da fermentação, também podem ser usados aromatizantes sintéticos, que correspondem às substâncias aromáticas da manteiga. Para obter uma emulsão estável de gordura e leite são empregados glicerídeos parciais e lecitina de soja ou misturas de ambos.<sup>4</sup> A lecitina facilita a emulsão de gordura em água, sendo adicionada na quantidade de cerca de 0.3%.<sup>5</sup>

## **1.2 - ÁCIDOS GRAXOS:**

Um dos principais componentes de óleos da margarina, são os ácidos graxos que ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas. Esses óleos e gorduras, são misturas relativamente complexas de triacilgliceróis, formados a partir da esterificação do glicerol.<sup>5</sup>

Os ácidos graxos existentes na natureza apresentam ligações insaturações (duplas) entre os átomos de carbono com configuração espacial cis. Como essas olefinas são dissustituídas vicinal, elas apresentam isomeria geométrica, cis-trans (Z-E). Os isômeros cis (Z) apresentam ponto de fusão bem mais baixo que os respectivos isômeros trans (E), devido ao congestionamento estérico das cadeias alquílicas quando estão do mesmo lado. Entretanto, a configuração cis pode ser convertida no isômero trans no processo de rancidez autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas.

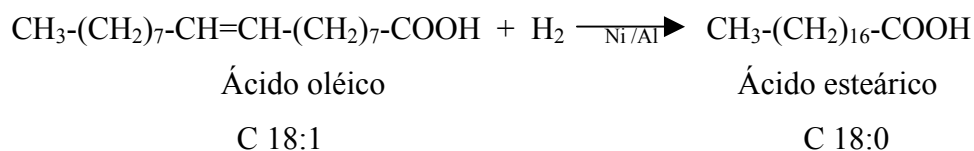
Para fabricar margarina, adicionam-se átomos de hidrogênio às moléculas de gordura para atingir um grau de saturação maior, elevando o ponto de fusão para que o óleo permaneça sólido à temperatura ambiente.

Este processo, chamado "hidrogenação," exige a presença de um catalisador metálico e temperaturas em torno de 260°C para que a reação aconteça.<sup>4</sup>

### 1.3 – PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS:

#### 1.3.1 - HIDROGENAÇÃO:

A hidrogenação visa a saturação das ligações duplas dos ácidos graxos insaturados e o processo é aplicado para aumentar o ponto de fusão das gorduras e reduzir o teor de ácidos poli-insaturados, tais como, ácidos linolênico, aumentando assim a estabilidade do óleo.<sup>7</sup>



Esta reação é de grande importância industrial, pois permite a conservação de óleos e gorduras plásticas (gorduras sintéticas), para produção de margarinas e de outras gorduras compostas. É também utilizada para melhorar a firmeza da gordura ou para reduzir a suscetibilidade destas a rancidez.

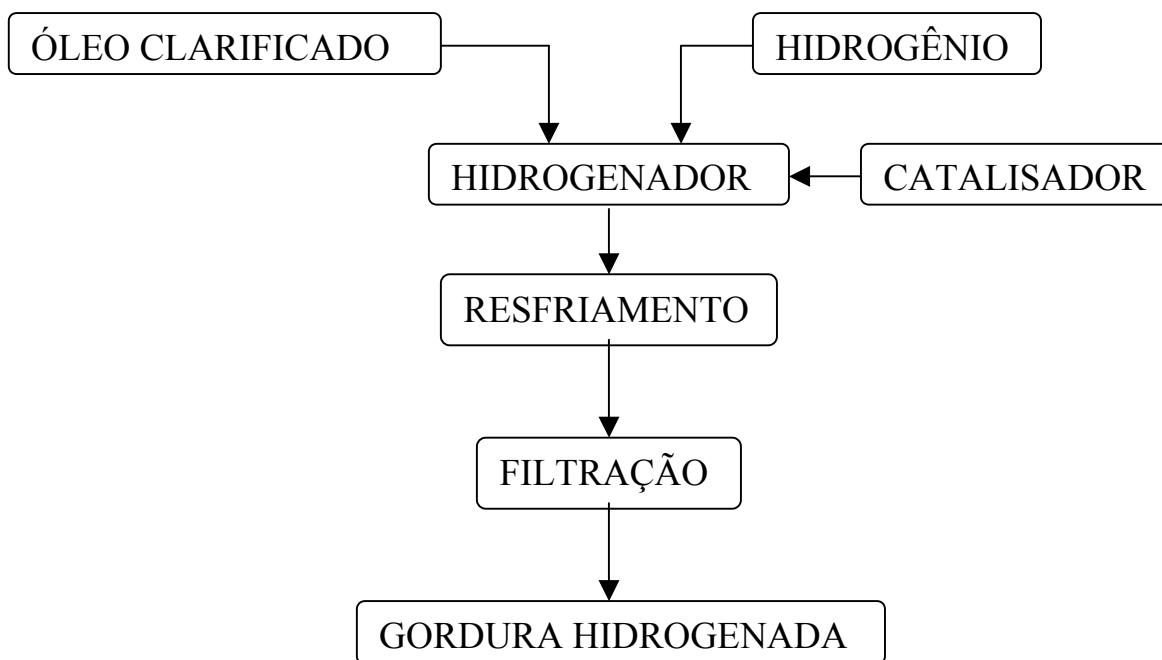
Durante a hidrogenação, o hidrogênio gasoso e a gordura líquida são misturados com um catalisador sólido finamente dividido. A velocidade da reação é dependente das características do material a ser hidrogenado, da natureza e concentração do catalisador, da temperatura, da pressão e o grau de agitação usado no processo. Os catalisadores de hidrogenação mais eficientes são a platina e o paládio. Esses metais devido ao elevado preço, não são de utilidade industrial. O mais utilizado é o níquel unido a um suporte. Raney- Níquel, cobre e metais nobres são utilizados com fins especiais. O catalisador é escolhido em função de seletividade, vida útil, preço e minimização da formação de ácidos graxos trans, que são prejudiciais à saúde.<sup>8</sup>

O catalisador metálico atua, adsorvendo os reagentes sobre a sua superfície. Esse processo rompe parcialmente a ligação C=C e a ligação H-H, enquanto ligações secundárias se estabelecem com o catalisador. Nesse ponto, forma-se transitoriamente um complexo organometálico lábil e de vida curta que, por isso, não pode ser isolado. Em seguida efetiva-se a adição e o produto é dissorvido, deixando a superfície do catalisador livre para adsorver novas moléculas de reagentes.

### 1.3.2 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO:

Durante o processo de hidrogenação, o catalisador perde gradativamente sua atividade inicial devido ao “envenenamento” de seus centros ativos por impurezas presentes no óleo ou no hidrogênio. Para prevenir isto, os óleos antes da hidrogenação devem ser submetidos à refinação que inclui geralmente a degomagem, neutralização com álcali e o branqueamento com terras clarificantes. O hidrogênio deve ser de alta pureza (99,5% ou mais). O monóxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e em menor grau, o vapor d’água, agem como venenos do catalisador e não devem estar presentes.<sup>4</sup>

### 1.3.3 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS:



### 1.3.4 – HIDROGENAÇÃO CONTÍNUA:

Teoricamente um sistema de hidrogenação contínua, oferece uma série de vantagens. Na instalação descontínua, a autoclave serve, não somente como reator, mas também como pré-aquecedor e recipiente durante a filtração, que torna o processo demorado. No processo contínuo, o pré-aquecimento e resfriamento pode ser efetuado utilizando a troca de calor, que possibilita a troca energética e melhor utilização do equipamento. Existe um número de sistema que visam a hidrogenação contínua na

forma de uma série de tanques reatores com agitação de arranjo vertical. Outros modelos, consistem em colunas empacotadas com catalisador na forma de pellets através dos quais o óleo e o hidrogênio passam no mesmo sentido ou em contracorrente.<sup>5</sup>

#### **1.4 - EFEITOS ADVERSOS DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO:**

Um dos possíveis efeitos adversos durante o processo de hidrogenação seria a possibilidade de contaminação residual dos metais envolvidos na catálise, geralmente níquel e alumínio, no produto final.

Estudos realizados demonstraram que estes metais possuem efeito cumulativo no organismo, principalmente nas células e sistema nervoso, sendo difícil sua eliminação e por conseguinte o tratamento nestes casos.

#### **1.5 - ELEMENTOS DETERMINADOS NAS AMOSTRAS DE MARGARINAS RELEVÂNCIAS E TOXIDADES:**

##### **1.5.1 - Traços de elemento:**

A expressão traços de elemento refere-se aos elementos inorgânicos (principalmente metais), que podem estar presentes em alimentos em quantidades usualmente abaixo de 50ppm e que tem significância toxicológica e nutricional.

Embora essenciais em processos vitais, elementos tais como cobre, zinco, níquel, cádmio e outros, ingeridos em quantidades elevadas têm efeitos prejudiciais sobre a qualidade e valor do alimento.

A contaminação pode ocorrer por micropartículas pulverizadas ou coloidais ou como migrantes das embalagens. Recipientes de papel e lata, são possivelmente, as maiores fontes contaminantes de alimentos.<sup>10</sup>

##### **1.5.2 - Alumínio:**

O Alumínio não é muito tóxico em níveis normais, embora não seja considerado como essencial. É muito abundante na terra e no mar, e está presente apenas em pequena quantidade em tecidos animais e plantas. Pensa-se que devido à sua abundância

na terra não é muito tóxico. O alumínio não é considerado um metal pesado, comportando-se de modo diferente do mercúrio e do cádmio, por exemplo.

Investigações recentes implicam a presença e atuação do alumínio na doença de Alzheimer e outras síndromes cerebrais e de senilidade. Na doença de Alzheimer, existe um aumento da concentração de Al no tecido cerebral não se sabendo se tal é consequência da doença ou se pelo contrário, é a sua causa. Da mesma forma, não é claro como é que o alumínio funciona ou interfere com as atividades do corpo humano, mas provavelmente será através de algumas funções do magnésio. Sabe-se ainda, que este metal pode reduzir os níveis de vitaminas ou ligar-se ao DNA.<sup>11</sup>

### **1.5.3 - Níquel:**

O níquel apresenta potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico. O potencial carcinogênico de muitos metais, tem sido estudado epidemiologicamente em trabalhos científicos.<sup>10</sup> Na atmosfera, as formas predominantes do níquel são o sulfato de níquel, óxidos de níquel e óxidos complexos de níquel. Cada forma de níquel apresenta diferentes propriedades físicas. Estudos epidemiológicos demonstram um risco aumentado de cancro nasal e do pulmão entre os trabalhadores expostos. Não existe informação acerca dos efeitos carcinogênicos da exposição oral ou cutânea ao níquel no homem. A dermatite de contato é o efeito mais frequente da exposição do homem ao níquel, por inalação, por via oral ou por exposição cutânea. A exposição crônica por inalação resulta em efeitos respiratórios diretos, nomeadamente asma por irritação primária ou uma resposta alérgica ou um risco aumentado de infecções crônicas do tracto respiratório. Os estudos efetuados em animais demonstram efeitos pulmonares, renais e no sistema imunológico, por inalação e efeitos nos sistemas respiratório e gastrointestinal, cardíacos, hematológicos, hepáticos, renais e diminuição de peso como consequência de exposição oral ao níquel.<sup>12</sup>

### **1.5.4 - Sódio:**

É um dos mais essenciais de todos os elementos para a vida em nosso planeta. Tem a função chave no organismo na regulação da água e para o funcionamento do sistema nervoso. Diariamente necessitamos de 4-8 mg. Geralmente, consumimos além dessa quantidade diária. Não existem reservas de íons sódio no corpo dos animais, visto que a sua perda acima de um determinado valor põe em risco o correto funcionamento

celular. A deficiência deste íon pode levar a graves sintomas ou mesmo à morte, razão porque é reconhecida a importância do cloreto de sódio (sal de cozinha) na nutrição humana. O nosso corpo elimina o íon sódio através do suor e da urina. Os sintomas que evidenciam deficiência deste íon são a sede, anorexia e náuseas podendo em casos mais graves ser a lassidão, câibras musculares ou distúrbios mentais. Outra importante fonte deste íon é o leite.<sup>13</sup>

## **1.6 - PRINCÍPIOS DOS EQUIPAMENTOS:**

Para análise de metais como sódio, potássio e lítio, utiliza-se a espectrometria de emissão por chama no qual, é o mais simples e comum dos métodos espectrométricos conhecidos. Denominada, simplesmente de fotometria de chama, fundamenta-se na medida da intensidade da radiação emitida pelo átomo do elemento que se deseja determinar quando a solução chega à chama de um queimador e é atomizada. Esta técnica é bastante usada para se determinar quantitativamente metais como sódio, potássio e lítio devido à sua grande sensibilidade.<sup>14</sup> Na emissão atômica excita-se o átomo metálico com determinada quantidade de energia, ao retornar ao estado fundamental o átomo libera a energia absorvida em um comprimento de onda específico, que é proporcional a concentração do elemento metálico na solução<sup>15</sup>. Os átomos que são ativados, voltam ao seu estado fundamental com emissão de fóton de radiação que pode ser identificado e medido com um fotômetro de chama adequado. É crucial na espectroscopia de emissão atômica que a chama seja bastante estável, ou a intensidade de emissão irá variar significativamente. Na espectroscopia de absorção atômica, a variação da temperatura da chama é importante, mas não é fundamental.

Para análise de metais utiliza-se a espectroscopia de absorção atômica na qual é a principal ferramenta da química analítica, especialmente nas indústrias, devido à sua alta sensibilidade, capacidade de distinguir um elemento do outro numa amostra complexa, capacidade de executar análises, multielementares simultaneamente e a facilidade com que várias amostras podem ser analisadas automaticamente.<sup>17</sup>

A espectroscopia de absorção atômica se baseia na quantidade de radiação absorvida pelos átomos neutros no estado fundamental do elemento de interesse.

Esta absorção é proporcional à população de átomos no estado fundamental, e que por sua vez são proporcionais à concentração da solução distribuída na chama. A

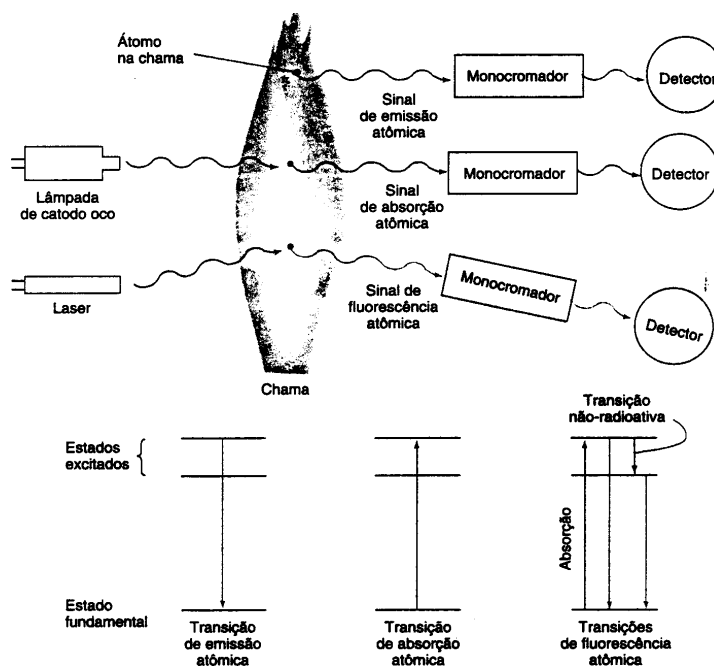


quantidade absorvida é medida pela diferença entre o sinal transmitido na presença e na ausência do elemento a ser determinado.<sup>16</sup>

A maioria dos espectrômetros de chama utiliza um queimador de mistura-prévia, no qual são misturados os combustíveis, o oxidante antes da introdução da chama.

A combinação combustível-oxidante mais comum é a acetileno-ar, que produz uma chama com temperatura de 2400-2700K. Quando é necessária uma chama mais quente para atomizar elementos de alto ponto de ebulição (chamados de elementos refratários), geralmente são utilizados o acetileno e o óxido nitroso que produz uma chama com temperatura de 2900-3100K.

Porém, esta técnica pode apresentar alguns contratempos, como as interferências. Estas podem ser consideradas como qualquer efeito que modifica o sinal enquanto a concentração do constituinte permanece inalterada.



Figural.1- Representação esquemática da absorção, emissão e fluorescência de átomos numa chama. Na absorção atômica, os átomos absorvem parte da luz vindo da fonte e a luz restante alcança o detector. A emissão atômica é proveniente de átomos que estão em um estado excitado devido à alta energia térmica da chama.

## **2.0 - OBJETIVO:**

Este trabalho tem como objetivo apresentar um controle de qualidade em margarinas, no qual foram empregados processos de pré-tratamento de amostras, bem como identificar e caracterizar os elementos alumínio, níquel, sódio e o teor de cinzas e água encontrados nas mesmas.

## **3.0 - MATERIAIS E MÉTODOS:**

### **3.1 - SOLVENTES UTILIZADOS:**

Os procedimentos analíticos de solubilidade e digestão ácida das amostras foram realizados com reagentes grau P.A.

Os reagentes e solventes utilizados foram: ácido nítrico, álcool metílico e ciclohexano, além de água deionizada para a diluição das amostras.

### **3.2 - LIMPEZA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NAS ANÁLISES:**

A fim de eliminar contaminações nas amostras, a limpeza dos materiais utilizados no laboratório foi de fundamental importância.

Os materiais utilizados foram imersos em solução de etanol a 20% e posterior enxágüe em água corrente e depois de realizada tríplice lavagem com água deionizada.

### **3.3 - EQUIPAMENTOS:**

Nos experimentos realizados neste trabalho, utilizou-se uma balança analítica Shimadzu Libror AEG-220 para pesagem das amostras, um forno Mufla Formitec modelo 2121 com temperatura máxima de 1200°C, para abertura e transformações de metais em seus respectivos óxidos, mostrada na figura 2.



Figura.2- Mufla Formitec modelo 2121.

Um Fotômetro de chama da Cole-Parmer Digital Flame Analyzer modelo 2655-00, mostrado na figura 3.



Figura.3 - Fotômetro de chama Digital Flame Analyzer modelo 2655-00

Um Automatic Karl Fischer Tritator 633, mostrado na figura 4.



Figura.4 - Karl Fischer Tritator 633

Um Espectrômetro de Absorção Atômica Hitachi modelo Z-8230, mostrado na figura 5.



Figura.5 - Aparelho de espectrometria de Absorção Atômica

### **3.4 – PARTE EXPERIMENTAL:**

O processo de abertura e eliminação da matéria orgânica consistiu em tomar em triplicatas, alíquotas de aproximadamente 10 gramas para posterior calcinação, sendo reservado a fração restante como contra-prova.

Para não ocorrer perda de massa, devido a grande quantidade de água, fez-se necessário o aumento gradativo da temperatura da mufla, até alcançar a temperatura desejada de 550°C.

Após a calcinação, pesou-se os resíduos para a obtenção do teor das cinzas, definido como a fração inorgânica, principalmente na forma de óxidos metálicos presentes.

Após, adicionou-se 10mL de ácido nítrico concentrado com aquecimento até a secura. Repetido este procedimento, a solução foi avolumada, mantendo-se a concentração ácida final de 5%.

As amostras acima previamente tratadas foram submetidas à análise de níquel e alumínio através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

O sódio foi analisado com procedimento de digestão de amostra similar, diferenciando-se apenas quanto à massa da amostra utilizada ser inferior (1,0g). Isto se deve a elevada concentração presente deste elemento.

Utilizaram-se filtros de interferência ao invés de um monocromador, pois as linhas neste caso são facilmente separadas. As medidas fotométricas são exatas e precisas (1%RSD).

Para analisar o teor de água nas margarinas, pesou-se aproximadamente 0,2 gramas de amostra e dissolveu em ciclohexano e avolumado em balão volumétrico (25mL). Estas amostras foram analisadas através da técnica do Karl Fischer.

Condições de leitura para os metais níquel e alumínio foram:

### *Alumínio:*

- Medição: *Absorção Atômica*
- Atomização: *Pôr Chama*
- Comprimento de onda: *309,3nm*
- Voltagem PMT: *400 Volts*
- Largura da fenda: *1,3nm*
- Corrente da lâmpada: *7,5 mA*
- Atomizador: *H temp*
- Chama: *Óxido nitroso/acetileno*
- Fluxo de gás: *5,5L/min*
- Pressão oxidante: *160kPa*
- Fluxo oxidante *6,0 L/min*
- Altura do queimador: *7,5mm*
- Constante de tempo: *1,00s*
- Tempo medido: *5,00s*
- Delay time: *3,00s*
- Modo de medição: *Trabalhando curva*
- Modo sinal: *BKG correto*
- Ordem da curva: *Primeira ordem*
- Unidade da concentração STD: *ug/mL*
- Unidade da concentração da amostra: *ug/mL*
- Concentrações padrões:  
*STD 1: 0,000*  
*STD 2: 4,800*  
*STD 3: 9,600*  
*STD 4: 24,000*  
*STD 5: 48,000*

### *Níquel:*

- Medição: *Absorção Atômica*
- Atomização: *Pôr Chama*
- Comprimento de onda: *232nm*
- Voltagem PMT: *410 Volts*
- Largura da fenda: *0,20nm*
- Corrente da lâmpada: *10,0 mA*
- Atomizador: *Padrão*
- Chama: *Ar- acetileno*
- Fluxo de gás: *1,7L/min*
- Pressão oxidante: *160kPa*
- Fluxo oxidante: *15,0L/min*
- Altura do queimador: *7,5mm*
- Constante de tempo: *1,00s*
- Tempo medido: *5,00s*
- Delay time: *3,00s*
- Modo de medição: *Trabalhando curva*
- Modo sinal: *BKG correto*
- Ordem da curva: *Segunda ordem*
- Unidade da concentração STD: *ug/mL*
- Unidade da concentração da amostra: *ug/mL*
- Concentrações padrões:  
*STD 1: 0,000*  
*STD 2: 0,500*  
*STD 3: 1,000*  
*STD 4: 2,000*  
*STD 5: 4,000*

#### 4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO:

##### 4.1 - DETERMINAÇÃO DE CINZAS NAS AMOSTRAS DE MARGARINAS:

Após a calcinação das amostras obteve-se as cinzas, o qual este resíduo, representa parte das substâncias inorgânicas presentes na amostra, pois alguns sais podem sofrer redução ou volatilização neste aquecimento. A determinação de cinzas nas margarinas, foram feitas em triplicatas e os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1-** Valores das % de cinzas nas amostras de margarinas

Amostras de margarinas (marcas)	Massas das Margarinas (g) (médias das amostras em triplicatas)	% das Cinzas (médias das amostras em triplicatas)
A	10,7522	2,77
B	11,3743	2,57
C	11,8066	1,39
D	11,7149	2,64
E	10,6833	3,09
F	10,7980	1,64
G	10,5677	2,78
H	10,3369	XXX <sup>1</sup>

<sup>1</sup>XXX- corresponde a valores não significativos

Os resíduos de calcinação (cinzas) obtida das amostras analisadas variaram entre um mínimo de 1,39% e um máximo de 3,09%. Este resíduo como já mencionado, representa a fração inorgânica da amostra, expressa na forma de óxidos totais. Como o objetivo do trabalho foi à determinação de sódio, alumínio e níquel, não foram quantificados os outros metais presentes.

## 4.2 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO (NA) EM AMOSTRAS DE MARGARINAS:

As concentrações de sódio nas amostras de margarinas foram avaliadas em triplicatas, através do fotômetro de chama e os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Dados das concentrações de Na das amostras e dos rótulos de margarinas

<i>Amostras de margarinas (marcas)</i>	<i>Massas das Margarinas (g) (médias das amostras em triplicatas)</i>	<i>Leitura das amostras em ppm (média em triplicatas)</i>	<i>Valor rotulado (Na mg/14g de margarina)</i>	<i>Valor encontrado (Na mg/14g de margarina)</i>
<i>A</i>	<i>1,0752</i>	<i>9,1</i>	<i>150</i>	<i>148,44</i>
<i>B</i>	<i>1,1063</i>	<i>8,9</i>	<i>140</i>	<i>139,99</i>
<i>C</i>	<i>1,0593</i>	<i>8,8</i>	<i>75</i>	<i>71,86</i>
<i>D</i>	<i>1,2684</i>	<i>8,2</i>	<i>140</i>	<i>140,73</i>
<i>E</i>	<i>1,0683</i>	<i>10,3</i>	<i>163</i>	<i>163,75</i>
<i>F</i>	<i>1,0913</i>	<i>5,6</i>	<i>90</i>	<i>89,00</i>
<i>G</i>	<i>1,0797</i>	<i>9,4</i>	<i>150</i>	<i>151,90</i>
<i>H</i>	<i>1,0719</i>	<i>6,0</i>	<i>0</i>	<i>1,96</i>

As amostras foram avolumadas em um balão volumétrico de 25mL, no qual a amostra C foi diluída 25 vezes, a amostra D foi diluída 62,5 vezes e as demais amostras foram diluídas 50 vezes, já a amostra F não sofreu diluição.

A partir das concentrações em triplicatas, pode-se verificar que na Tabela 4.2 os valores de sódio foram muito próximos com os valores apresentados nos rótulos das margarinas, constatando assim que o pré-tratamento das amostras em meio ácido correspondeu à expectativa, pois empregando este método de abertura ácida, observou uma dissolução completa da amostra.

A técnica de emissão atômica mostrou-se bastante eficiente para a análise de sódio. Tem a vantagem de ser uma técnica mais barata e mais simples que as técnicas de absorção atômica. A não necessidade de lâmpadas especiais é um fator que contribui para o menor custo.



Foi observado que a marca H apresentou traços de sódio.No rótulo de todas as margarinas (sem sal) a porcentagem de sódio é de 0,0%. Supoem-se, que a porcentagem de sódio encontrada na análise deste produto, advém de subprodutos adicionados, como, emulsificantes, clarificantes corantes, aromatizantes e outros.

#### 4.3 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DAS MARGARINAS:

De acordo com o órgão CODEX (Food and agriculture organization united nations world health organization) o teor de água permitido em margarinas não deve ultrapassar 16%.<sup>19</sup>

As porcentagens de água nas margarinas estão descritas na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3-** Valores de porcentagem (%) de água em margarinas

<i>Amostras de margarinas (marcas)</i>	<i>Massas das Margarinas (g)</i>	<i>Volume gasto pelo Karl Fischer (mL)</i>	<i>% de água</i>
<i>A</i>	0,3288	2,979	48,80
<i>B</i>	0,2741	2,112	41,06
<i>C</i>	0,2585	0,828	17,20
<i>D</i>	0,2389	2,158	46,65
<i>E</i>	0,2148	1,912	40,70
<i>F</i>	0,2583	0,816	16,85
<i>G</i>	0,2691	3,371	63,00
<i>H</i>	0,2913	1,571	29,05

Um dos procedimentos mais utilizados na determinação de água em solventes puros, gêneros alimentícios, polímeros e numerosas outras substâncias é a titulação de Karl Fischer.<sup>17</sup>

Para determinar o teor de água nas amostras de margarinas utilizou-se o aparelho de Karl Fischer, no qual o reagente de Karl Fischer é constituído por uma mistura de iodo 0,67 mol/L, de enxofre 1,0mol/L e piridina 3,4mol/L em metanol anidro. A água reage com este reagente num processo de duas etapas, no qual cada molécula de água causa a redução de uma molécula de  $I_2$ .

Se for aplicada uma pequena diferença de potencial através de dois eletrodos de platina imersos na mistura de reação, fluirá uma corrente enquanto houver iodo livre, para remover o hidrogênio e despolarizar o cátodo. Quando o último traço de iodo estiver reagido a corrente reduzirá a zero, ou muito próxima a zero.<sup>20</sup>

De acordo com a Tabela 4.3 as únicas margarinas que apresentaram o valor de água de acordo com o permitido, foram às amostras C e F.

#### **4.4 - DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO E NÍQUEL NAS AMOSTRAS DE MARGARINAS:**

O material foi preparado adequadamente por técnica de abertura de amostra, às vezes específica para cada material e que permitam solubilizá-lo, conduzindo a uma solução que é analisada a seguir no equipamento de absorção atômica.<sup>15</sup>

As concentrações de níquel nas amostras de margarinas foram avaliadas em triplicatas, através da espectrometria de absorção atômica e os resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4-** Valores correspondentes às quantidades de níquel em amostras de margarinas

<i>Amostras de margarinas (marcas)</i>	<i>Massas das Margarinas (g) (médias das amostras em triplicatas)</i>	<i>Concentração (<math>\mu\text{g/mL}</math>)</i>	<i>Absorbância</i>	<i>Quantidade em ppm</i>
<i>A</i>	<i>10,9929</i>	<i>0,106</i>	<i>0,0045</i>	<i>0,24</i>
<i>B</i>	<i>11,3743</i>	<i>XXX</i>	<i>0,0004</i>	<i>XXX<sup>1</sup></i>
<i>C</i>	<i>11,8066</i>	<i>XXX</i>	<i>0,0003</i>	<i>XXX<sup>1</sup></i>
<i>D</i>	<i>11,7149</i>	<i>XXX</i>	<i>0,0005</i>	<i>XXX<sup>1</sup></i>
<i>E</i>	<i>10,4887</i>	<i>0,593</i>	<i>0,0200</i>	<i>1,41</i>
<i>F</i>	<i>10,7980</i>	<i>XXX</i>	<i>0,0006</i>	<i>XXX<sup>1</sup></i>
<i>G</i>	<i>10,5677</i>	<i>XXX</i>	<i>0,0005</i>	<i>XXX<sup>1</sup></i>
<i>H</i>	<i>10,1707</i>	<i>0,682</i>	<i>0,0258</i>	<i>1,67</i>

<sup>1</sup>XXX- corresponde a valores não significativos.

No estudo de análise em espectroscopia de absorção atômica verificou se há a presença de interferentes ou não. O limite de detecção característico para o elemento níquel, é de 0,04mg/L. É obtido em chama de ar-acetileno em linha de ressonância de 232,0nm. Para determinação de níquel a chama utilizada foi ar-acetileno, na qual aparece livre de interferências conhecidas. Ácido clorídrico, ácido perclórico diminuem a absorbância ligeiramente quando se determina níquel na presença de ferro, cobalto e cromo. O emprego de uma chama oxidante ou a chama óxido nitroso-acetileno elimina esta interferência. Em ácidos como, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> não encontraram sinais de interferentes.<sup>21</sup>

Conforme os resultados da Tabela 4.4 as amostras A, E e H apresentaram contaminação pela presença de níquel. Segundo o órgão ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) cujo, Decreto número 55871 de 26 de março de 1965, contaminantes inorgânicos como níquel podem estar presentes em gorduras

hidrogenadas com um limite máximo de tolerância de 4ppm. Estas amostras apresentaram um valor abaixo do permitido, porém vale salientar que o níquel é cumulativo e apresenta potencial carcinogênico.

Para a análise de alumínio, foi utilizada uma chama de óxido nitroso-acetileno, sendo que esta praticamente não apresenta interferentes na chama. A concentração característica para o alumínio, na linha de 309,3nm de limite de detecção aproximadamente 0,03mg/L para uma solução aquosa.

O alumínio é parcialmente ionizado e excitado na chama oxido nitroso acetileno. Para suprimir a ionização, recomenda-se adicionar nitrato ou cloreto de potássio para dar uma solução de concentração de 2,00µg/mL de potássio.

Nas mesmas amostras foram efetuadas análises para determinação da presença ou não de alumínio. As análises para este elemento deram resultados negativos, ou seja, não apresenta traços de alumínio.

Como estes elementos, níquel e alumínio estão cada vez mais presentes no ar, nos alimentos e na água, as doses cumulativas podem ir se somando até chegar com o tempo a níveis perigosos, sabendo que estes metais são de difícil eliminação do organismo.

## **5.0 – CONCLUSÃO:**

O controle de qualidade de produtos alimentícios, como neste caso a margarina, é de grande necessidade. A quantificação de parâmetros presentes, como a quantidade de cinzas, o teor de água, e as quantidades dos elementos alumínio, níquel e sódio, foram feitos através de técnicas analíticas como o Karl Fischer, Espectrometria de Absorção Atômica e Espectrometria de Emissão Atômica.

Tanto a técnica de Emissão Atômica quanto a de Absorção Atômica mostraram-se eficientes para as análises requeridas neste trabalho. Os valores obtidos neste estudo mostraram-se coerentes com os valores citados em literaturas e normas. Apenas para o teor de água, os valores apresentados ficaram bem acima de valores pré-determinados por órgãos de controle de qualidade alimentícios (CODEX, ANVISA).

Apesar disto, vale salientar que os elementos alumínio e níquel ingerido em excesso vêm sendo estudado e correlacionado com alguns tipos de doenças. Além destes metais, poder-se-ia analisar a presença de outros metais contaminantes como o cobre(Cu), chumbo(Pb), ferro(Fe) e arsênio(As).

A verificação das porcentagens de vitaminas apresentadas na embalagem das margarinas bem como as quantidades de corantes, emulsificantes e aromatizantes também poderiam ser analisadas para um maior controle e para uma maior qualidade dos produtos que chegam à população.

## 6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Disponível em: <http://www.imace.org/margarine/history.htm>. Acesso em 18 de maio.2003, 16:30:26.
2. V. M. PELAEZ-ALVAREZ, T. SZMRECSÁNY and J. S. TANGO. Determinants of Technological Innovationn in the Shostening Industry. International Meeting on Fats & Oils Technology; pg 131 1991.
3. ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).Disponível em:<http://www.anvisa.org.br> .Acesso em 12 de maio.2003, 18:04:25.
4. MORETTO, E. FETT, R. Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análise) 2ª edição Editora da UFSC 1989
5. VIANNI, R.& BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: Importância e ocorrência em alimentos. QUÍMICA NOVA, SÃO PAULO: 19(4), 400, 1996.
6. Nexus Magazine.Net,Rio de Janeiro,n.2, Disponível em: <<http://www.peg.apc.org/~nexus/>>. Acesso em: 18 maio. 2003.
7. WISEMAN, P. An Introduction to Industrial Organic Chemistry. Appied Science publishers LTD London.
8. MARTIN, C. TFAs – a fat lot of good? Chemistry in Britain, p.34, 1996.
9. Disponível em:< [http://wwwvidyayoga.org.br/home2002/conferencia\\_2002](http://wwwvidyayoga.org.br/home2002/conferencia_2002) verdades sobre as gorduras.Acesso em: 5 de maio.2003.
10. SIMÃO, M. A. Aditivos para alimentos sob aspecto toxicológicos. Livraria Nobel S.A Editora 1985.

11. SOUSA, P. COSTA, P., Finalista de licenciatura em Química da Faculdade de Ciências de Lisboa 98/99. A Biologia dos Elementos não Biológicos. Disponível em: <<http://www.terravista.pt/enseada/5002/inorganica/elementos/BIOLOGIA.HTM#elementos>>. Acesso em: 01 de junho de 2003.
12. RESÍDUOS TRATAMENTOS DOS RESÍDUOS E SAÚDE HUMANA: AVALIAÇÃO DOS RISCOS.  
Disponível em: <<http://www.fe.up.pt/~jotace/cci/Relatorio/RCap5.doc>>. Acesso em: 01 de junho de 2003.
13. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/>> Acesso em 15 de maio de 2003.
14. Cienfuegos, F., Vaistman, D. Análise Instrumental, ed. Interciência, RJ (2000)
15. Disponível em: <<http://www.iqm.unicamp.br/ca/absratom.html>> Acesso em 07 de junho de 2003.
16. Disponível  
<[www.kazinhadakin.hpg.com.br/trabalhos escolares.espectroscopiaabsorcao.htm](http://www.kazinhadakin.hpg.com.br/trabalhos escolares.espectroscopiaabsorcao.htm)>  
Acesso em 19 de junho de 2003.
17. HARRIS, C. D., Análise Química Quantitativa, Ed. Quinta, Editora LTC, p. 425-426, 527-545.
18. SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition. P 206-230.
19. CODEX (Food and agriculture organization united nations world health organization). Disponível em: <<http://www.codexalimentarius.net/>> Acesso em 25 de maio de 2003.
20. NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Vol.1 Métodos Químicos e Físicos para análise de alimentos. Imprensa Oficial do Estado S. A IMESP São Paulo- Brazil 1985.

21. WELTZ, B.; Atomic Absorption Spectrometry. Second, Completely Revised Edition ,1999, p. 267-308.